



Agata Dudek

Politechnika Częstochowska, Instytut Inżynierii Materiałowej, al. Armii Krajowej 19, 42-200 Częstochowa, Poland
Corresponding author. E-mail: dudek@mim.pcz.czyst.pl

Otrzymano (Received) 31.01.2008

MIKROSTRUKTURA I SKŁAD FAZOWY KOMPOZYTÓW HAp+YSZ

W ostatnich latach nastąpił wyraźny postęp w rozwoju materiałów o specyficznych właściwościach stosowanych w medycynie. Obecnie najbardziej perspektywnym materiałem konstrukcyjnym są dwufazowe kompozyty HAp+ZrO₂, które zostały wytworzone w ramach niniejszych badań. Kompozyty otrzymano w wyniku prasowania jednoosiowego dwóch proszków ceramicznych (HAp+YSZ), które następnie spiekano w temperaturze 1300°C przez dwie godziny. Celem przeprowadzonych badań było określenie stabilności termicznej hydroksyapatytu i kompozytów HAp+YSZ oraz zbadanie wpływu dodatku YSZ (8% wag. Y₂O₃ stabilizujący ZrO₂) na skład fazowy wytwarzanych kompozytów po przeprowadzeniu procesu spiekania. Hydroksyapatyt powyżej temperatury 900°C ulega degradacji, tworząc z ZrO₂ liczne fazy, co nie zostało potwierdzone badaniami własnymi. Badania składu fazowego przeprowadzono za pomocą dyfraktometru rentgenowskiego Seifert 3003 T-T.

Słowa kluczowe: biomateriały, kompozyty, hydroksyapatyt

MICROSTRUCTURE AND PHASE COMPOSITION OF HAp+YSZ COMPOSITES

Last years have seen a remarkable progress in development of materials with special properties used for the medicine. In particular, it encompasses a group of materials used for implants. Use of bioceramics materials as coatings for implants introduced into human body, due to their biocompatibility with human body enables overcoming immunological barriers. One of the solutions for improvement of poor properties (low mechanical strength and fracture toughness) of HAp is addition of zirconium oxide, which is characterized by higher biological tolerance and improved mechanical properties. Hydroxyapatite (HAp) and zirconia (ZrO₂) are well-known and valuable implant materials. Preparation of two-phase HAp-ZrO₂ composite material gives rise to some questions, which have not been fully clarified. The investigations involved preparation of composites through single-axial compaction of two ceramic powders (HAp+YSZ) and their sintering at the temperature of 1300°C for two hours. The aim of the investigations was to determine thermal stability of hydroxyapatite and HAp+YSZ and impact of addition of YSZ (8 wt. % Y₂O₃ stabilizing ZrO₂) on phase composition of the prepared composites after the process of sintering. Nearly 900° hydroxyapatite starts to decompose by evaporating water and forming partially or completely dehydrated oxyhydroxyapatite. Particular attention is paid to the presence of phases after sintering process in HAp+ZrO₂ composites. Investigations of phase composition have been carried out by means of Seifert 3003 T-T X-ray diffractometry.

Keywords: biomaterials, composites, hydroxyapatite

WPROWADZENIE

Na przestrzeni ostatnich lat obserwuje się znaczący wzrost ilości prac badawczych dotyczących zastosowania materiałów metalicznych i kompozytowych w medycynie. W szczególności rozwój badań związany jest z grupą materiałów wykorzystywanych jako implanty. Od materiałów tego typu wymaga się określonych właściwości związanych z bezpieczeństwem ich obecności w organizmie ludzkim. Głównie zwraca się uwagę na konieczność zabezpieczenia przed szkodliwym wpływem materiałów stosowanych do implantacji (rakotwórczość, toksyczność, radioaktywność, odporność na korozję). Bardzo istotnym czynnikiem charakteryzują-

cym poprawność działania implantu jest jego zgodność biologiczna, czyli tolerancja przez tkanki żywe [1].

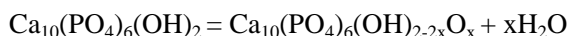
Podejmowanie tematu problematyki układu kostnego człowieka jest ze wszech miar usprawiedliwione ze względu na postępujące zapotrzebowanie na różnego rodzaju implanty. Związane jest to bezpośrednio ze specyfiką środowiska, które nas otacza. Studia literaturowe pozwalają na stwierdzenie, że został osiągnięty pułap możliwości poprawy biotolerancji oraz możliwości poprawy własności stosowanych implantów bioceramicznych. Obecnie za najbardziej obiecujące materiały w protetyce uważa się kompozyty [2-13].

Materiały, takie jak hydroksyapatyty (HAp, OHAp, HA), są związkami, które obecne są w układach kostnych organizmu ludzi i zwierząt. W celu poszerzenia zastosowania HAp podejmuje się badania nad zwiększeniem własności wytrzymałościowych i odporności na pękanie poprzez wprowadzenie różnego rodzaju tlenków (Y_2O_3 lub CaO) [2-13].

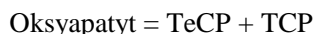
Dane literaturowe [2-6] donoszą o możliwej termicznej degradacji hydroksyapatytu podczas procesu spiekania, w wyniku którego możliwe jest powstanie następujących faz:

- ACP - amorficzny fosforan wapnia,
- TCP ($Ca_3(PO_4)_2$ - fosforan trzy wapnia,
- TeCP ($C_4(PO_4)_2O$) - fosforan cztery wapnia,
- CaO - tlenek wapnia.

Hydroksyapatyt powyżej $900^\circ C$ zmienia skład fazowy z powodu utraty wody oraz powoduje powstanie częściowo lub też wyłącznie odwodnionego oksyhydroksyapatytu według następującej reakcji [2]:



Powyżej temperatury $1200^\circ C$ postępuje destrukcja HAp według reakcji:

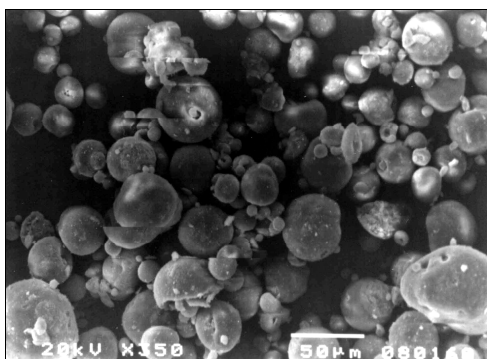


METODYKA I ANALIZA BADAŃ

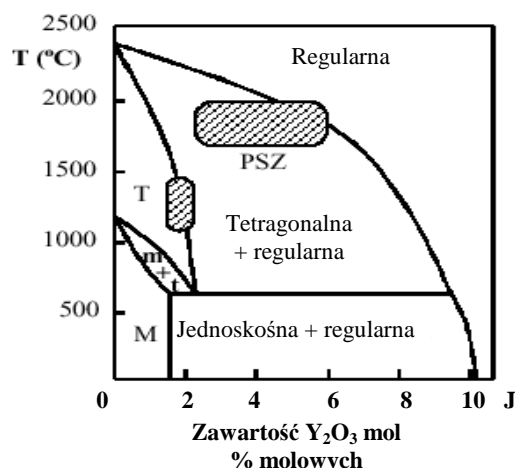
Celem przeprowadzonych badań było określenie stopnia termicznej degradacji HAp oraz wpływu dodatku ZrO_2 na skład fazowy kompozytów.

Do badań wykorzystano proszek hydroksyapatytu $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (o czystości 99% wag. i stosunku Ca/P = 1,67) (rys. 1) oraz proszek tlenku cyrkonu ZrO_2 modyfikowanego 8% wag. Y_2O_3 (YSZ) (rys. 2). Proszki te zakupiono w firmie Sulzer Metco.

Morfologię proszku hydroksyapatytu uzyskaną na mikroskopie skaningowym JEOL JSM 5400 przedstawiono na rysunku 1.



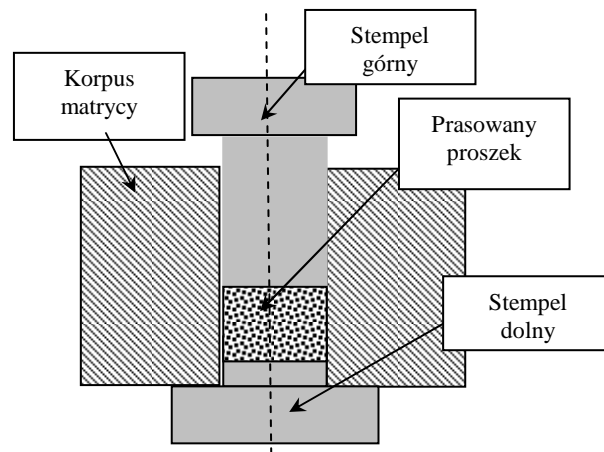
Rys. 1. Morfologia proszku hydroksyapatytu, pow. 350x
Fig. 1. Morphology of the hydroxyapatite powder, magn. 350x



Rys. 2. Rodzaje ceramiki cyrkonowej w zależności od zawartości fazy modyfikującej Y_2O_3 [1]

Fig. 2. Phase diagram of the zirconia-yttrium [1]

Do wytwarzania kompozytów zastosowano proszki o następującej granulacji: HAp - około 50 mikrometrów, ZrO_2 - 80 mikrometrów. Oba proszki posiadały regularny kształt ziaren. Proszki poddano operacji młcenia w młynie kulowym w celu równomiernego wymieszania obu proszków. Następnie proszki zostały jednoosiowo prasowane w matrycy, stosując obciążenie 70 MPa (rys. 3). Wykonano kompozyty bioceramiczne o następujących proporcjach wagowych: 100% HAp, HAp+10% wag. YSZ, HAp+30% wag. YSZ.

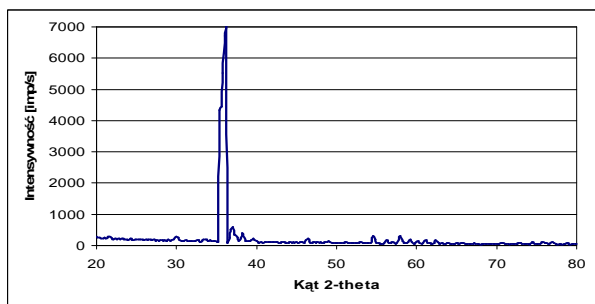


Rys. 3. Schemat matrycy stosowanej do prasowania proszków

Fig. 3. The scheme of the powder compaction

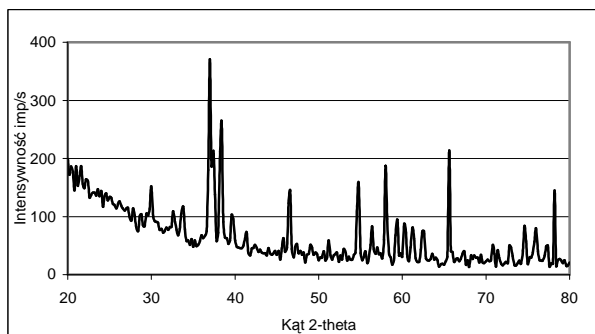
W dalszym etapie badań otrzymane wypraski zostały poddane spiekaniu w temperaturze $1300^\circ C$ przez 2 godziny.

W celu zbadania stabilności fazowej wytworzonych kompozytów (co jest niezbędne w aspekcie ich dalszego zastosowania) po przeprowadzonym procesie spiekania wykonano analizę fazową na dyfraktometrze rentgenowskim Seifert 3003 T-T, wykorzystując promieniowanie o długości fali $\lambda_{CoK\alpha} = 0,17902$ nm. Wyniki badań prezentują rysunki 4-7.



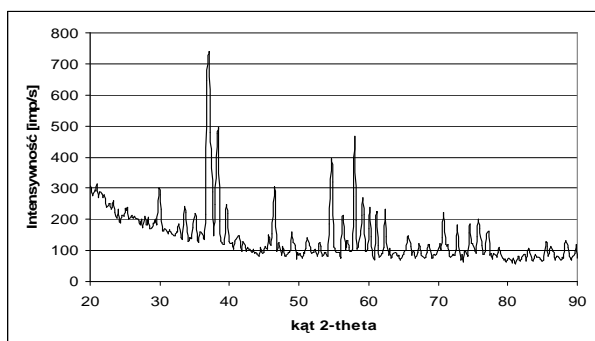
Rys. 4. Dyfraktogram wypraski 100% HAp

Fig. 4. X-ray pattern of the 100% HAp



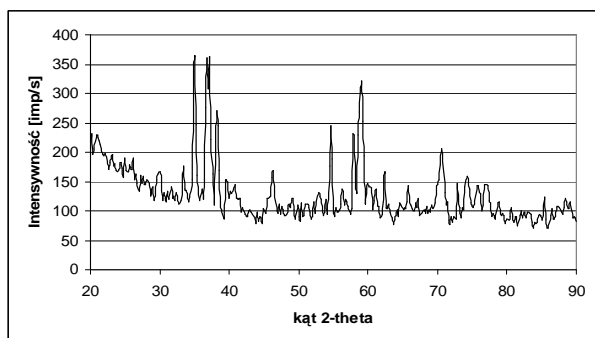
Rys. 5. Dyfraktogram wypraski 100% HAp po spiekaniu w temp. 1300°C przez 2 godziny

Fig. 5. X-ray pattern of the 100% HAp after sintering at 1300°C/2 h



Rys. 6. Dyfraktogram wypraski HAp+10% wag. YSZ spiekane go w temp. 1300°C przez 2 godziny

Fig. 6. X-ray pattern of the HAp+10 wt. % YSZ after sintering at 1300°C/2 h



Rys. 7. Dyfraktogram wypraski HAp+30% wag. YSZ spiekane go w temp. 1300°C przez 2 godziny

Fig. 7. X-ray pattern of the HAp+30 wt. % YSZ after sintering at 1300°C/2 h

Analiza fazowa próbek wykonanych z proszku hydroksyapatytu zarówno przed, jak i po procesie spiekania nie wykazała żadnych zmian składu fazowego (rys. rys. 4, 5). W próbkach w całej objętości występowała faza HAp. Hydroksyapatyt o wzorze $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ krystalizuje w układzie heksagonalnym o następujących parametrach komórki: $a = b = 9,418 \text{ nm}$, $c = 6,884 \text{ nm}$ o grupie przestrzennej P63/m.

Na dyfraktogramach uzyskanych dla kompozytów HAp + 10% wag. oraz HAp + 30% wag. ujawniono obecność dwóch faz: HAp oraz ZrO_2 o komórce tetragonalnej.

Przeprowadzone badania rentgenowskie wykluczyły ponadto fakt obecności fazy β -TCP, którą zespół Yun-Mo Sung oraz Dae-Hee Kim opisał w pracy [7] i stwierdził, że jej zawartość wzrastała na skutek zwiększania procentowej wartości YSZ.

PODSUMOWANIE

- Przedmiotem badań były kompozyty wytworzone poprzez prasowanie oraz spiekanie proszku HAp, proszków HAp oraz YSZ o granulacji ziaren odpowiednio 50 i 80 μm .
- Bazując na analizie rentgenowskiej, nie ujawniono dekompozycji fazowej hydroksyapatytu oraz kompozytów na bazie HAp z dodatkami YSZ (ZrO_2 - tlenku cyrkonu stabilizowanego 8% wag. tlenkiem itru Y_2O_3) po procesie spiekania w temperaturze 1300°C.
- Nie potwierdzono, aby dodatek ZrO_2 wpływał na powstawanie niepożądanego pod kątem chemicznej stabilności fazy β -TCP oraz fazy CaZrO_3 .
- Analiza badań rentgenostrukturalnych potwierdziła wysoką stabilność termiczną użytego proszku hydroksyapatytu.
- Obecność fazy YSZ w badanych kompozytach nie wpływała na dekompozycję fazy HAp.

Podziękowania

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2007-2010 jako projekt badawczy Nr 507463733.

LITERATURA

- [1] Piconi C., Maccauro G., Zirconia as a ceramic biomaterial, *Biomaterials* 1991, 20, 1-5.
- [2] Pyda W., Ślósarczk A., Paszkiewicz Z., Al Rapacz-Kmita, Habero M., Pyda A., Polikrystaliczne tworzywa hydroksyapatytowe wzmacniane wtrąceniami dwutlenku cyrkonu, *Kompozyty (Composites)* 2001, 1, 133-136.
- [3] Hartmann P., Jager C., Solid state NMR, X-ray diffraction and infrared characterization of hydroxyapatite during plasma-spray procedure, *Journal of Solid State Chemistry* 2001, 160, 460-468.

- [4] Khalil K.A., Kim S., Kim H.Y., Consolidation and mechanical properties of nanostructured hydroxyapatite bio-ceramics by high frequency induction heat sintering, *Materials Science and Engineering* 2007, 456, 368-372.
- [5] Chevalier J., Deville S., Munch E., Jullian R., Lair F., Critical effect of cubic phase on aging in 3mol%yttria-stabilized zirconia ceramics for hip replacement prothesis, *Biomaterials* 2005, 25, 5539-5545.
- [6] Inuzuka M., Nakamura S., Kishi S., Hydroxyapatite-deped zirconia for preparation of biomedical composites ceramics, *Solid State Ionics* 2004, 174, 509-513.
- [7] Sung Y.M., Kim D.H., Crystallization characteristics of yttria-stabilized zirconia/hydroxyapatite composite nanopowder, *Journal of Crystal Growth* 2003, 254, 411-417.
- [8] Cheng G., Pirzada D., Cai M., Mohanty P., Bandyopadhyay A., Bioceramic coating of hydroxyapatite on titanium substrate with Nd-YAG laser, *Materials Science and Engineering C*, 2005, 541-547.
- [9] Rapacz-Kmita A., Paluszkiwicz C., Ślósarczyk A., Paszkiewicz Z., FTIR and XRD investigation on the thermal stability of hydroxyapatite during hot pressing and pressureless sintering processes, *Journal of Molecular Structure* 2005, 744-747, 653-656.
- [10] Yoshida K., Hashimoto K., Toda Y., Udagawa S., Kanazawa T., Fabrication of structure- controlled hydroxyapatite/zirconia composite, *Journal of the European Ceramic Society* 2006, 26, 515-518.
- [11] Chiu C.Y., Hsu H.C., Tuan W.H., Effect of zirconia addition on the microstructure evolution of porous hydroxyapatite, *Ceramics International* 2007, 33, 715-718.
- [12] Kalkura S.N., Crystallization of hydroxyapatite at physiological temperature, *Materials Letters* 2003, 73, 2066-2070.
- [13] Heimann R.B., Thermal spraying of biomaterials, *Surface and Coatings Technology* 2006, 21, 2012-2019.